



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 358 208
A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 89116489.9

(61) Int. Cl.5: C09K 19/40 , C08G 77/38

(22) Anmeldetag: 07.09.89

(30) Priorität: 08.09.88 DE 3830592

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
14.03.90 Patentblatt 90/11

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB LI NL

(71) Anmelder: Consortium für elektrochemische
Industrie GmbH
Zlestatzstrasse 20
D-8000 München 70(DE)

(72) Erfinder: Andrejewski, Dirk, Dr. Dipl.-Chem.
Zlestatzstrasse 109
D-8000 München 70(DE)
Erfinder: Gohary, Magdi
Tegernseer Landstrasse 92
D-8000 München 90(DE)
Erfinder: Luckas, Hans-Joachim
Burgkmaierstrasse 19
D-8000 München 21(DE)
Erfinder: Winkler, Rainer
Oskar-Maria-Graf-Ring 24
D-8000 München 83(DE)
Erfinder: Kreuzer, Franz-Heinrich, Dr.
Dipl.-Chem.
Josef-Gerstener Strasse 14 d
D-8033 Martinsried(DE)

(74) Vertreter: Radke, C. Martin
c/o Wacker-Chemie GmbH
Prinzregentenstrasse 22
D-8000 München 22(DE)

(54) (Meth)acryloxygruppen enthaltende flüssigkristalline Polyorganosiloxane.

EP 0 358 208 A2 (57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Methacryloxy- und/oder Acryloxygruppen aufweisenden flüssigkristallinen Polyorganosiloxanen durch Umsetzung von Organosiloxanen und/oder zu Organosiloxanen kondensierbaren Organosilanen mit jeweils direkt an Siliciumatome gebundenen Wasserstoffatomen mit mesogenen Gruppen aufweisenden Alkenen und/oder Alkinen, dadurch gekennzeichnet, daß man die genannten Organosiloxane zur Einführung der Methacryloxy- und/oder Acryloxygruppen in einem ersten Schritt mit Alken und/oder Alkin mit mindestens einer durch eine an sich bekannte Schutzgruppe geschützten nicht enolischen Hydroxylgruppe umgesetzt und in einem zweiten Schritt die genannte(n) Schutzgruppe(n) entfernt und die nunmehr freie(n) Hydroxylgruppe(n) auf an sich bekannte Weise mit (Meth)acrylsäure, deren Estern, Anhydriden und/oder Halogeniden verestert und gegebenenfalls die zu Organosiloxanen kondensierbaren Organosilane kondensiert, sowie die nach diesem Verfahren herstellbaren flüssigkristallinen Verbindungen.

(Meth)acryloxygruppen enthaltende flüssigkristalline Polyorganosiloxane

Die vorliegende Erfindung betrifft Acryloxy- und/oder Methacryloxygruppen enthaltende flüssigkristalline Polyorganosiloxane, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie ein Verfahren zu deren Vernetzung und auf diese Weise herstellbare vernetzte flüssigkristalline Polyorganosiloxane.

(Meth)acryloxygruppen enthaltende flüssigkristalline Polyorganosiloxane sind grundsätzlich bekannt. In

- 5 EP-B-0 068 137 (ausgegeben am 31. Juli 1985, H. Finkelmann et al., Consortium für elektrochemische Industrie GmbH) ist die Herstellung solcher Polymere durch Addition von Acyl- oder Methacrylsäureallylester an Organo-Wasserstoff-Polysiloxane beschrieben.

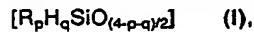
Methacryloxy- und Acryloxygruppen werden in flüssigkristalline Polyorganosiloxane eingeführt, damit letztere dreidimensional vernetzt werden können. Diese Vernetzung kann durch beispielsweise radikalische 10 oder ionische Reaktion an den ethylenischen Doppelbindungen der (Meth)acryloxygruppen stattfinden. Um ein hochgradig dreidimensional vernetztes flüssigkristallines Polyorganosiloxan erhalten zu können, ist es deshalb erwünscht, einen möglichst hohen Anteil an (Meth)acryloxygruppen in das Polyorganosiloxan einzuführen.

Werden jedoch gemäß dem oben genannten Stand der Technik flüssigkristalline Polyorganosiloxane mit 15 hohem Gehalt an (Meth)acryloxygruppen hergestellt, so lassen sich mit diesen Materialien nach deren Orientierung nur trübe und rauhe Filme herstellen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, (meth)acryloxyfunktionelle flüssigkristalline Polyorganosiloxane und diese enthaltende Zusammensetzungen bereitzustellen, die auch bei hohem Anteil an (Meth)-acryloxygruppen nicht trübe sind. Ferner war es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Polyorganosiloxane 20 der vorstehend genannten Art bereitzustellen, aus denen sich glatte Filme herstellen lassen. Ebenso war es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, hochgradig dreidimensional vernetzte, klare flüssigkristalline Polyorganosiloxane bereitzustellen.

Die vorstehend genannten Aufgaben werden durch die vorliegende Erfindung gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Methacryloxy- und/oder Acryloxygruppen aufweisenden flüssigkristallinen Polyorganosiloxanen durch Umsetzung von Organosiloxanen und/oder zu Organosiloxanen kondensierbaren Organosilanen mit jeweils direkt an Siliciumatome gebundenen Wasserstoffatomen mit mesogenen Gruppen aufweisenden Alkenen und/oder Alkinen, dadurch gekennzeichnet, daß man die genannten Organosiloxane zur Einführung der Methacryloxy- und/oder Acryloxygruppen in einem ersten Schritt mit Alken und/oder Alkin mit mindestens einer durch eine an sich bekannte Schutzgruppe geschützten nicht enolischen 30 Hydroxylgruppe umgesetzt und in einem zweiten Schritt die genannte(n) Schutzgruppe(n) entfernt und die nunmehr freie(n) Hydroxylgruppe(n) auf an sich bekannte Weise mit (Meth)-acrylsäure, deren Estern, Anhydriden und/oder Halogeniden verestert und gegebenenfalls die zu Organosiloxanen kondensierbaren Organosilane kondensiert.

Bei den vorstehend genannten Organosiloxanen mit direkt an Siliciumatome gebundenen Wasserstoff- 35 atomen handelt es sich vorzugsweise um solche, die aus Einheiten der Formel (I) aufgebaut sind :



worin

R gleiche oder verschiedene, gegebenenfalls substituierte C₁- bis C₁₈-Kohlenwasserstoffreste,

p eine ganze Zahl im Wert von 0 bis 3 und einem durchschnittlichen Wert von 1,8 bis 2,2,

40 q eine ganze Zahl im Wert von 0 bis 3 mit einem durchschnittlichen Wert, der so bemessen ist, daß mindestens drei direkt an Siliciumatome gebundene Wasserstoffatome pro Molekül zugegen sind, und die Summe von p und q maximal 3 beträgt.

Beispiele für unsubstituierte Reste R sind Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl-, neo-Pentyl-, tert.-Pentylrest, Hexylreste, wie der n-Hexylrest, Heptylreste, wie der n-Heptylrest, Oktylreste, wie der n-Octylrest und iso-Octylreste, wie der 2,2,4-Trimethylpentylrest, Nonylreste, wie der n-Nonylrest, Decylreste, wie der n-Decylrest, Dodecylreste, wie der n-Dodecylrest, Oktadecylreste, wie der n-Oktadecylrest; Alkenylreste, wie der Vinyl- und der Allylrest; Cycloalkylreste, wie Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptylreste und Methylcyclohexylreste; Arylreste, wie der Phenyl-, Naphtyl- und Anthryl- und Phenanthrylrest; Alkarylreste, wie o-, m-, p-Tolyreste, 50 Xylylreste und Ethylphenylreste; Aralkylreste, wie der Benzylrest, der α - und der β -Phenylethylrest;

Beispiele für substituierte Reste R sind Cyanalkylreste, wie der β -Cyanethylrest, und halogenierte Kohlenwasserstoffreste, beispielsweise Halogenalkylreste, wie der 3,3,3-Trifluor-n-propylrest, der 2,2,2,2',2'-Hexafluorisopropylrest, der Heptafluorisopropylrest, und Halogenarylreste, wie der o-, m-, und p-Chlorphenylrest.

Vorzugswweise bedeutet R jeweils einen gegebenenfalls halogenierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18,

insbesondere 1 bis 10 Kohlenstoffatomen.

Besonders bevorzugt als Reste R sind C₁- bis C₄-Alkylreste und Phenylreste, insbesondere Methylreste.

Besonders bevorzugt als Siloxane der Formel (I) sind solche, die zu mindestens 90% ihrer Einheiten

6 aus solchen der Formeln

$[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]$ (II), $[(\text{CH}_3)\text{HSiO}]$ (III), $[\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}]$ (IV) und $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}]$ (V)
aufgebaut sind.

Bei den vorgenannten, zu Organosiloxanen kondensierbare Organosilane mit direkt an Siliciumatome gebundenen Wasserstoffatomen handelt es sich vorzugsweise um solche der Formel (VI)

10 $\text{R}_r\text{H}_s\text{SiY}_{(4-r-s)}$ (VI)

oder deren Mischungen, wobei in Formel (VI) R die für Formel (I) angegebene Bedeutung hat und Y eine kondensierbare Gruppe, vorzugsweise eine C₁-bis C₄-Alkoxygruppe oder ein Halogenatom,

r eine ganze Zahl im Wert von 0 bis 3,

s eine ganze Zahl im Wert von 0 bis 3, mit einem durchschnittlichen Wert von mindestens 0,1
15 und die Summe von r und s maximal 3 beträgt, bedeutet

Vorzugsweise bedeutet Y ein Chloratom oder eine Methoxy- oder Ethoxygruppe. Vorzugsweise beträgt der Wert von s maximal 1.

Als mesogene Gruppen aufweisende Alkene bzw. Alkine können alle solche Verbindungen eingesetzt werden, die auch bisher zur Herstellung flüssigkristalliner Organo(poly)siloxane durch Anlagerung von

20 mesogenen Gruppen enthaltenden ethylenisch bzw. acetylenisch ungesättigten, mesogenen Gruppen enthaltenden Verbindungen an direkt an Siliciumatome gebundene Wasserstoffatome von Organosilanen und Organo(poly)siloxanen hergestellt werden konnten.

Der Begriff "mesogene Gruppen" ist in der Fachwelt gut bekannt. Es sind dies diejenigen Gruppen, die in einem Molekül flüssigkristalline Eigenschaften hervorrufen können. Mesogene Gruppen sind u.a. von Dietrich Demus et al. ("Flüssige Kristalle in Tabellen", VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1974) beschrieben, wobei die dort genannten mesogenen Gruppen zum Inhalt der Offenbarung der hier beschriebenen Erfindung zu rechnen sind.

Beispiele für mesogene Gruppen sind Derivate des Cyclohexans, wie Cyclohexylcarbonsäurecyclohexylester, Cyclohexylcarbonsäurephenylester, Cyclohexylphenylether, Cyclohexylbenzole, Dicyclohexylderivate, Derivate des Stöbels, Benzoësäurephenylester und seine Derivate, Steroide, wie Chole sterin, dessen Derivate, wie Cholesterinester, Cholestan und dessen Derivate, Benzylidenaniline, Azobenzol und seine Derivate, Azoxybenzol und dessen Derivate, Alkyl- und Alkoxyderivate von Biphenyl, Schiff'sche Basen.

Oftmals ist es aus anwendungstechnischen Gründen erwünscht, daß die mesogenen Gruppen polare Funktionen, wie beispielsweise die Nitrilgruppe, enthalten, um im Flüssigkristall einen hohen dielektrischen

35 Anisotropieeffekt zu erzielen.

Als im erfundungsgemäßem Verfahren einsetzbare, mesogene Gruppen aufweisende Alkene bzw. Alkine sind diejenigen der Formel (VII) bevorzugt:

30 $\text{C}_n\text{H}_m-(\text{X}^1_a-\text{A}^1_b-\text{A}^2_c)_d-\text{Z}_e-(\text{X}^2_f-\text{A}^3_g-\text{A}^4_h)_i-\text{A}^5_k$ (VII),

worin

40 n eine ganze Zahl im Wert von 1 bis 20,

m den Wert von 2n besitzt, oder, falls n mindestens 2 bedeutet, auch den Wert von (2n-2) bedeuten kann, X¹ und X² gleiche oder verschiedene zweibindige Reste aus der Gruppe -O-, -COO-, -CONH-, -CO-, -S-, -C≡C-, -CH=CH-, -CH=N-, -N=N- und -N=N(O)-,

A¹, A², A³ und A⁴ gleiche oder verschiedene zweibindige Reste, nämlich 1,4-Phenylen-, 1,4-Cyclohexylen-
45 resten, substituierte Arylene mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, substituierte Cycloalkylene mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen und Heteroarylen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen,

Z gleiche oder verschiedene zwei- bis vierbindige Benzol-, Cyclohexan- oder Cyclopantanreste,

A⁵ gleiche oder verschiedene, gesättigte oder olefinisch ungesättigte Alkyl-, Alkoxy- oder Cycloalkylreste mit jeweils 1 bis 16 Kohlenstoffatomen, Cholestanreste, Cholesterylreste, Halogenatome, Wasserstoffatome,

50 Hydroxyl-, Nitril- und Trialkylsiloxygruppen, deren jeweils Alkylreste 1 bis 8 Kohlenstoffatome besitzen, a, b, c, d, f, g, h, i und k jeweils gleiche oder verschiedene ganze Zahlen im Wert von 0 bis 3, die Summe a+b+c+d+e+f+g+h+i+k mindestens 2 und die Summe von d und i maximal 4 beträgt und

e eine Zahl im Wert von 0 oder 1,

bedeuten.

55 Die Reste X¹ und X² können, falls sie nicht symmetrisch gebaut sind, mit jedem ihrer Enden an jedem ihrer Bindungspartner verbunden sein. So kann beispielsweise in der obigen Formel (VII) und in den unten aufgeführten Formeln der Rest -COO- auch als -OOC-, der Rest -CONH- auch als -NHCO-, -CH=N- auch als -N=CH- gebunden sein.

Als Substituenten für die substituierten Arylene und Cycloalkylene A¹, A², A³ und A⁴ sind Halogenatome, C₁- bis C₄-Alkoxyreste, Nitro- und Cyanogruppen, C₁- bis C₆-Alkylreste, Carboxy-(C₁- bis C₄-Alkyl)-Reste und Tri-(C₁- bis C₄-Alkyl)-Siloxyreste bevorzugt.

Vorzugsweise hat n einen Wert von 2 bis 5 und vorzugsweise hat m den Wert 2n.

- 5 Beispiele für Reste A⁵ sind Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, n- Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, Iso-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, Iso-Pentyl-, neo-Pentyl-, tert.-Pentylrest, Hexylreste, wie der n-Hexylrest, Heptylreste, wie der n-Heptylrest, Oktylreste, wie der n-Octylrest und iso-Oktylreste, wie der 2,2,4-Trimethylpentylrest, Nonylreste, wie der n-Nonylrest, Decylreste, wie der n-Decylrest, Dodecylreste, wie der n-Dodecylrest, Hexadecylreste, wie der n-Hexadecylrest; Alkenylreste, wie der Vinyl- und der Allylrest, Butenyl-, Pentenyl-, Hexenyl-, Heptenyl-, Oktenyl-, Oktadienyl-, Decenyl-, Dodecenyl- und Hexadecenylreste; Cycloalkylreste, wie Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptylreste und Methylcyclohexylreste; Alkyloxyreste, wie der Methoxy-, Ethoxy-, n-Propoxy-, Isopropoxy-, n-, sec.- und tert.-Butoxyrest, Pentoxy-, Hexoxy-, Oktoxy-, Decoxy-, Hexadecoxyreste; Alkenoxyreste, wie der Allyloxyrest, Butenoxy-, Pentyloxy-, Hexenoxy-, Oktenyloxy-, Decenyloxy- und Hexadecenyloxyreste; Cycloalkylreste, wie der Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptylrest; Cycloalkenylreste, wie Cyclopentenyl-, Cyclohexenyl- und Cycloheptenylreste; Cholestanreste; der Cholesterylrest; Fluor-, Chlor- oder Bromatome; Wasserstoffatome; Hydroxyl-, Nitril-, und Trimethylsilyl-, Triethylsilylgruppen.
- 10 Es ist ganz besonders bevorzugt, daß -C_nH_m -(X¹_a-A¹_b-A²_c)_d in der obigen Formel (VII) einen Rest der Formel (VIII):
- 15

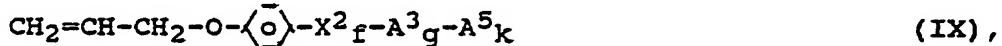
20



25 bedeutet.

Insbesondere bevorzugt als Verbindungen der Formel (VII) sind diejenigen der Formel (IX) :

30



worin X², A³, f, g und k die für Formel (VII) angegebenen Bedeutungen haben und vorzugsweise f den Wert 1, g entweder 0 oder 1 und k1 besitzt.

- 35 Im erfindungsgemäßen Verfahren kann als Alken und/oder Alkin mit mindestens einer durch eine an sich bekannte Schutzgruppe geschützten nicht enolischen Hydroxylgruppe jede Verbindung der oben genannten Art eingesetzt werden, welche an direkt an Siliciumatome gebundene Wasserstoffatome aufweisende Organosiliciumverbindungen addiert werden können und deren Hydroxylgruppe sich nach Entfernen der Schutzgruppe verestern läßt.

- 40 Wegen der leichteren Zugänglichkeit sind Alkene vor Alkinen bevorzugt.
Schutzgruppen für Hydroxylgruppen sind sehr gut bekannt und u.a. in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage, Band VI/1b Alkohole III, Georg Thieme Verlag, Stuttgart auf den Seiten 735 ff. beschrieben. So kann das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe beispielsweise durch eine tert.-Butyl-, Benzyl, Triphenylmethyl-, Trialkylsilyl-, Formaldehydacetal-, Acetaldehydacetal-, O,N-Acetal-, O,O-Acetal-, 45 Carbonsäureester-, wie Chloressigsäureester-, Orthoestergruppe ersetzt sein. Die chemische Natur der Schutzgruppe spielt im erfindungsgemäßen Verfahren an sich keine Rolle. Entscheidend ist, daß die Schutzgruppe während der Anlagerung des Alkens und/oder Alkins an direkt an Siliciumatome gebundene Wasserstoffe stabil ist, sich aber nach dieser Reaktion unter für das Produkt im wesentlichen Inerten Bedingungen entfernen läßt.

- 50 Im erfindungsgemäßen Verfahren sind säurelabile Schutzgruppen bevorzugt, insbesondere die Tri-(C₁- bis C₄-Alkyl)-Silylgruppe, die tert.-Butyl-, Triphenylmethyl- und die Amelensäureorthoestergruppe, speziell die Tri-(C₁- bis C₄-Alkyl)-Silylgruppe.

- 55 Als Alken und/oder Alkin mit mindestens einer durch eine an sich bekannte Schutzgruppe geschützte nicht enolischen Hydroxylgruppe ist insbesondere ein Alken mit bis zu 30 Kohlenstoffatomen und einer durch eine Schutzgruppe blockierten nicht enolischen Hydroxylgruppe bevorzugt, wobei das Alken neben Kohlenstoffatomen und Wasserstoffatomen noch weitere Atome besitzen kann, vorzugsweise Sauerstoffatome, und diese Sauerstoffatome auch die Kohlenstoffkette des Alkens in Art einer Ether- und/oder Esterbindung unterbrechen können.

Ganz besonders bevorzugt als Alkene mit blockierter Hydroxylgruppe sind solche der Formel (X) :
 $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{R}'-\text{O}-\text{SiR}''_3$ (X).

worin

R' gleiche oder verschiedene C₁- bis C₄-Alkylreste, vorzugsweise Methylreste und
 6 R'' einen zweiwertigen Rest aus der Gruppe der Verbindungen der Formel (XI) und (XII) :

-C_tH_{2t}- (XI) und

-CH₂-A¹-X¹-A²- (XII),

worin

t eine ganze Zahl im Wert von 1 bis 18 und

10 A¹, A² und X¹ die für Formel (VII) angegebenen Bedeutungen besitzen. Als Bedeutung für A¹ und A² in der obigen Formel (XII) sind insbesondere 1,4-Phenylenreste bevorzugt.

Die erfindungsgemäße Umsetzung sowohl der mesogenen Gruppen aufweisenden Alkene und/oder Alkine als auch der Alkene und/oder Alkine mit mindestens einer durch eine an sich bekannte Schutzgruppe geschützten Hydroxylgruppe mit Organosiloxanen und/oder Organosilanen erfolgt vorzugsweise in Gegenwart eines Platinmetalle und/oder deren Verbindungen enthaltenden Katalysators. Bevorzugt als Platinmetalle und/oder deren Verbindungen sind Platin und/oder dessen Verbindungen. Es können hier alle Katalysatoren eingesetzt werden, die auch bisher zur Addition von direkt an Si-Atome gebundenen Wasserstoffatomen an aliphatisch ungesättigte Verbindungen eingesetzt wurden. Beispiele für solche Katalysatoren sind 15 metallisches und feinverteiltes Platin, das sich auf Trägern, wie Siliciumdioxyd, Aluminiumoxyd oder Aktivkohle befinden kann, Verbindungen oder Komplexe von Platin, wie Platinhalogenide, z. B., PtCl₄, H₂PtCl₆·6H₂O, Na₂PtCl₆·4H₂O, Platin-Olefin-Komplexe, Platin-Alkohol-Komplexe, Platin-Alkoholat-Komplexe, Platin-Ether-Komplexe, Platin-Aldehyd-Komplexe, Platin-Keton-Komplexe, einschließlich Umsetzungsprodukt aus H₂PtCl₆·6H₂O und Cyclohexanon, Platin-Vinylsiloxankomplexe, insbesondere Platin-Divinyltetramethyldisiloxankomplexe mit oder ohne Gehalt an nachweisbarem anorganisch gebundenem Halogen, (gamma-picolin)-platindichlorid, Trimethylendipyridinplatindichlorid, Dicyclopentadienplatindichlorid, Dimethylsulfoxidylethenplatin-(II)-dichlorid sowie Umsetzungsprodukte von Platin-tetrachlorid mit Olefin und primärem Amin oder sekundärem Amin oder primärem und sekundärem Amin, wie das Umsetzungsprodukt 20 aus in 1-Octen gelöstem Platin-tetrachlorid mit sec.-Butylamin, oder Ammonium-Platin-Komplexe gemäß EP-B 110 370.

Platin-Katalysator wird vorzugsweise in Mengen 0,5 bis 500 Gewichts-ppm (Gewichtsteilen je Million Gewichtsteilen), insbesondere 2 bis 400 Gewichts-ppm, jeweils berechnet als elementares Platin und bezogen auf das Gesamtgewicht der in der Reaktionsmischung vorliegenden direkt an Siliciumatome gebundene Wasserstoffatome aufweisenden Silanen und/oder Siloxanen, eingesetzt.

25 Die Umsetzung von Organosiloxanen und/oder zu Organosiloxanen kondensierbaren Organosilanen mit jeweils direkt an Silicium gebundenen Wasserstoffatomen mit mesogenen Gruppen aufweisenden Alkenen und/oder Alkinen einerseits und mit Alken und/oder Alkin mit mindestens einer durch eine an sich bekannte Schutzgruppe geschützten Hydroxylgruppe andererseits kann gleichzeitig oder nacheinander in beliebiger Reihenfolge erfolgen. Vorzugsweise erfolgt sie gleichzeitig.

30 Die genannte Umsetzung (nachfolgend Hydrosilylierung genannt) kann in Abwesenheit oder in Anwesenheit von Lösungsmittel erfolgen, wobei die Anwesenheit von Lösungsmittel bevorzugt ist.

Falls Lösungsmittel verwendet werden, sind Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische, welche unter den Reaktionsbedingungen weitgehend inert sind und insbesondere solche mit einem Siedepunkt bzw. Siedebereich von bis zu 120 °C bei 0,1 MPa bevorzugt. Beispiele für solche Lösungsmittel sind Ether, wie Dioxan,

40 Tetrahydrofuran, Diethylether, Diethylenglycoldimethylether; chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie Dichlormethan, Trichlormethan, Tetrachlormethan, 1,2-Dichlorethan, Trichlorethylen; Kohlenwasserstoffe, wie Pentan, n-Hexan, Hexan-Isomerengemische, Heptan, Oktan, Waschbenzin, Petrolether, Benzol, Toluol, Xylole; Ketone, wie Aceton, Methyl-eethylketon, Methyl-isobutylketon; Schwefelkohlenstoff und Nitrobenzol, oder Gemische dieser Lösungsmittel.

45 Die Bezeichnung Lösungsmittel bedeutet nicht, daß sich alle Reaktionskomponenten in diesem lösen müssen. Die Reaktion kann auch in einer Suspension oder Emulsion eines oder mehrerer Reaktionspartner durchgeführt werden. Die Reaktion kann auch in einem Lösungsmittelgemisch mit einer Mischungslücke ausgeführt werden, wobei in jeder der Mischphasen jeweils mindestens ein Reaktionspartner löslich ist.

50 Die Hydrosilylierung kann beim Druck der umgebenden Atmosphäre, also etwa 0,1 MPa (abs.), sie kann auch bei höheren oder bei niedrigeren Drücken durchgeführt werden. Bevorzugt sind Drücke von 0,01 MPa (abs.) bis 1,0 MPa (abs.), insbesondere von 0,09 MPa (abs.) bis 0,11 MPa (abs.) durchgeführt.

55 Vorzugsweise wird die Hydrosilylierung bei Temperaturen von 0 °C bis 150 °C, insbesondere von 60 °C bis 100 °C durchgeführt.

Vorzugsweise werden 0,1 bis 10 Mol, insbesondere 0,5 bis 2 Mol von Verbindungen der Formeln (VII) und (X) pro Grammatom direkt an Siliciumatome gebundene Wasserstoffatome bei der Hydrosilylierung eingesetzt.

Vorzugsweise beträgt das Molverhältnis von eingesetzter Verbindung der Formel (VII) mit Ausnahme

- 5 von Verbindung der Formel (X) zu eingesetzter Verbindung der Formel (X) von 0,01 bis 99, insbesondere 0,1 bis 10, speziell 0,5 bis 2.

Das Produkt der Hydrosilylierung muß nicht - und wird vorzugsweise nicht - aus der Reaktionsmischung isoliert werden. Die anschließenden Reaktionsschritte - Abspaltung der Schutzgruppe und Veresterung der nun ungeschützten Hydroxylgruppe - wird vorzugsweise in demselben Reaktionsgefäß wie die Hydrosilylierung durchgeführt (Eintopfreaktion).

- 10 Die Reaktionsbedingungen für die Abtrennung der Schutzgruppe hängen vom Typ der gewählten Schutzgruppe ab und sind hinreichend bekannt. Sie sind unter anderem in dem oben aufgeführten Zitat aus Houben-Weyl und in den dort zitierten Textstellen angegeben. Die Tri-(C₁- bis C₄-alkyl-)silylgruppe, welche, wie oben erwähnt, als Schutzgruppe bevorzugt ist, wird vorzugsweise unter Katalyse von Säuren oder Basen entfernt. Als Säuren und Basen können jede bekannten Säuren und Basen verwendet werden, welche sich dem übrigen Teil des gewünschten Reaktionsprodukts gegenüber im Wesentlichen inert verhalten.

- 15 Beispiele für Säuren sind Lewis-Säuren, wie BF₃, AlCl₃, TiCl₃, SnCl₄, SO₃, PCl₅, POCl₃, FeCl₃ und dessen Hydrate und ZnCl₂; Brönstedt-Säuren, wie Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Chlor-20 sulfinsäure, Phosphorsäuren, wie ortho-, meta- und Polyphosphorsäuren, Borsäure, selenige Säure, Salpetersäure, Essigsäure, Propionsäure, Halogenessigsäuren, wie Trichlor- und Trifluoressigsäure, Oxalsäure, p-Toluolsulfinsäure, saure Ionenaustauscher, saure Zeoliths, säureaktivierte Bleicherde, säureaktivierter Ruß, Fluorwasserstoff, Chlorwasserstoff und dergleichen mehr.

- 25 Beispiele für Basen sind Lewis-Basen wie Ammoniak, Amine und Cyanid; Brönstedt-Basen, wie NaOH, KOH, CsOH, Tri(C₁- bis C₄-alkyl-)ammoniumhydroxide, Tetra-n-butylphosphoniumhydroxid, Mg(OH)₂, Ca(OH)₂, Carbonate und Hydrogencarbonate von Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr und Ba und dergleichen mehr. Wegen der leichten Zugänglichkeit sind NaOH und KOH als Basen und Salz- und Schwefelsäure als Säuren bevorzugt. Die Basen können in Substanz oder gelöst in einem Lösungsmittel, vorzugsweise Methanol oder Ethanol, eingesetzt werden. Die Abspaltung der oben erwähnten Trialkylsiloxygruppen wird 30 vorzugsweise bei erhöhter Temperatur, insbesondere bei Temperaturen von 30 °C bis 150 °C, speziell von 60 °C bis 90 °C durchgeführt. Drücke von 0,09 bis 0,11 MPa (abs.) sind bevorzugt.

Vorzugsweise werden während der Abspaltung der oben erwähnten Trialkylsiloxygruppen niedrigsiedende Komponenten aus dem Reaktionsgemisch entfernt.

- 35 Die nachfolgende Veresterung kann mit jedem Derivat der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure durchgeführt werden, welche auch bisher zur Veresterung von Hydroxylgruppen eingesetzt worden sind. Dies sind insbesondere die Ester, Anhydride und/oder Halogenide dieser Säuren. Bevorzugt sind die Chloride und die Anhydride, speziell die Anhydride der vorstehend genannten Säuren.

Vorzugsweise werden von 0,1 bis 100 Äquivalente, insbesondere von 1 bis 2 Äquivalente der genannten Derivate der (Meth)acrylsäure pro zu verestender Hydroxylgruppe eingesetzt.

- 40 Alle der vorstehend oder nachstehend genannten Reaktionspartner, Katalysatoren, Lösungsmittel, Photoinitiatoren, UV-Licht-Quellen etc. können einzeln oder im Gemisch eingesetzt werden. Es können z.B. jeweils eine Verbindung der Formeln (I), (VI), (VII), (X), (XII), ein Platin-Katalysator, ein Lösungsmittel usw., es können auch jeweils Gemische der vorstehend genannten Substanzen bzw. Geräte eingesetzt werden.

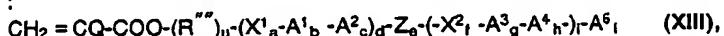
- 45 Werden im vorstehend geschilderten Verfahren Organosilane der Formel (VI) eingesetzt, so können diese anschließend nach an sich bekannten Verfahren zu flüssigkristallinen Organopolysiloxanen polykondensiert werden. Dies kann u.a. durch Umsetzung mit Säuren, wie wäßriger Salzsäure, erfolgen. Derartige Verfahren sind beschrieben in W.Noll: Chemistry and Technology of Silicones, Academic Press, Orlando Fla., 1968, Seite 191 bis 239.

- 50 Die erfindungsgemäßen und gemäß dem oben geschilderten erfindungsgemäßen Verfahren herstellbaren Methacryloxy- und/oder Acryloxygruppen aufweisenden flüssigkristallinen Polyorganosiloxane können dreidimensional vernetzt werden. Diese Vernetzung wird vorzugsweise mittels freier Radikale bewirkt, welche durch Peroxide, durch UV-Licht oder durch energiereichere elektromagnetische Strahlung als UV-Licht, oder thermisch erzeugt werden. Die Vernetzung kann aber auch mittels direkt an Siliciumatome gebundene Wasserstoffatome enthaltenden Vernetzern unter Katalyse durch die oben genannten Platinmetalkatalysatoren bewirkt werden. Sie kann auch kationisch oder anionisch erfolgen. Besonders bevorzugt ist die Vernetzung durch UV-Licht.

Unter UV-Licht in diesem Sinne ist elektromagnetische Strahlung mit einer Wellenlänge von 13 nm bis 400 nm, insbesondere von 100 nm bis 400 nm, zu verstehen. Unter Vernetzung durch UV-Licht ist in

diesem Fall die Vernetzung mit Hilfe einer Strahlungsquelle zu verstehen, welche eine größere Intensität an UV-Licht als das normale Sonnenlicht am Erdboden besitzt. Als UV-Strahlungsquellen sind solche mit einem Intensitätsmaximum im Bereich von 200 nm bis 400 nm bevorzugt. Solche UV-Lampen sind im Handel erhältlich.

5 Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen, durch UV-Licht vernetzbaren Zusammensetzungen neben den erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Organopolysiloxanen noch Verbindungen der Formel (XIII) :



worin

10 A^{5} eine der Bedeutungen von A^{5} besitzt oder ein Rest der Formel $\text{CH}_2 = \text{CQ-COO-(R''})_{\text{u}}^{\text{-}}$ ist,

Q ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe bedeutet,

R'' gleiche oder verschiedene zweibindige Reste aus der Gruppe $-\text{CH}_2-$, $-\text{O}-\text{CH}_2-$, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ sind,

u eine ganze Zahl im Wert von 0 bis 20,

15 10 oder 1 ist und

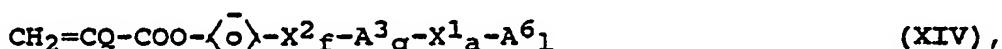
X'_{a} , $\text{X}^{\text{2}}_{\text{f}}$, $\text{A}^{\text{1}}_{\text{b}}$, $\text{A}^{\text{2}}_{\text{c}}$, $\text{A}^{\text{3}}_{\text{g}}$, $\text{A}^{\text{4}}_{\text{h}}$, a, b, c, d, e, f, g, h, i und k die für Formel (VII) angegebenen Bedeutungen haben.

Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen, durch UV-Licht vernetzbare Massen Verbindung(en) der Formel (XIII) in Mengen von 0,1 Gewichtstellen bis 90 Gewichtstellen, insbesondere von 5 Gewichtstellen bis 50 Gewichtstellen, jeweils bezogen auf das Gewicht der eingesetzten erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Organopolysiloxane.

20 Die Verbindungen der Formel (XIII) dienen in erster Linie zur Senkung der Viskosität der erfindungsgemäßen Zusammensetzung.

Bevorzugt als Verbindungen der Formel (XIII) sind solche der Formel (XIV) :

25



30

worin Q ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe bedeutet und X'_{a} , $\text{X}^{\text{2}}_{\text{f}}$, $\text{A}^{\text{3}}_{\text{g}}$, $\text{A}^{\text{6}}_{\text{l}}$, a, f, g und l die für Formel (VII) angegebenen Bedeutungen haben und vorzugsweise f den Wert 1, a und g jeweils entweder 0 oder 1 besitzt.

35 Bevorzugt als Verbindungen der Formel (XIV) sind 4-Methacryloxybenzoësäure-4-(prop-2-en-1-oxy)-phenylester, 4-(Prop-2-en-1-oxy)benzoësäure-(4-methacryloxy)-phenylester, 4-(Methacryloxy)benzoësäure-(4-methacryloxy)-phenylester und 4-(Propyl-1-oxy)benzoësäure-(4-methacryloxy)-phenylester.

40 Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen werden vorzugsweise in Anwesenheit von Photoinitiatoren und/oder Photosensibilisatoren durch UV-Licht vernetzt.

Geeignete Photoinitiatoren und Photosensibilisatoren sind jeweils gegebenenfalls substituierte Acetophenone, Propiophenone, Benzophenone, Anthrachinone, Benzile, Carbazole, Xanthone Thioxanthone, Fluorene, Fluorenone, Benzoine, Naphthalinsulfonsäuren und Benzaldehyde und Zimtsäuren.

45

Beispiele hierfür sind Fluoren, Fluoren, Carbazol; Acetophenon; substituierte Acetophenone, wie 3-Methylacetophenon, 2,2'-Dimethoxy-2-phenylacetophenon, 4-Methylacetophenon, 3-Bromacetophenon, 4-Allylacetophenon, p-Diacetylbenzol, p-tert-Butyltrichloracetophenon; Propiophenon; substituierte Propiophenone, wie 1-[4-(Methylthio)phenyl]-2-morpholin-propanon-1, Benzophenon; substituierte Benzophenone, wie Michlers Keton, 3-Methoxybenzophenon, 4,4'-Dimethylaminobenzophenon, 4-Methylbenzophenon, 4-Chlorbenzophenon, 4,4'-Dimethoxybenzophenon, 4-Chlor-4'-benzylbenzophenon; Xanthone; substituierte Xanthone, wie 3-Chlorxanthon, 3,9-Dichlorxanthon, 3-Chlor-8-nonylxanthon; Thioxanthon; substituierte Thioxanthone, wie Isopropenylthioxanthon; Anthrachinon; substituierte Anthrachinone, wie Chloranthrachinon und Anthrachino-1,5-disulfonsäuredinatriumsalz; Benzoin; substituierte Benzolne, wie Benzoinmethylether; Benzil; 2-Naphthalinsulfonylchlorid; Benzaldehyd; Zimtsäure.

50

Photoinitiatoren und/oder Photosensibilisatoren sind in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen vorzugsweise in Mengen von 0,01 bis 10 Gewichts-%, insbesondere von 0,5 bis 5 Gewichtsprozent, jeweils bezogen auf das Gewicht des flüssigkristallinen Organopolysiloxans, eingesetzt.

55

Es ist weiterhin bevorzugt, den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen Polymerisationsinhibitoren zuzusetzen, und zwar insbesondere von 1 ppm bis 5 000 ppm, speziell von 100 bis 1 000 ppm, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

Als Polymerisationsinhibitoren sind Dihydroxybenzole bevorzugt, welche gegebenenfalls mit C₁- bis C₆-Alkylgruppen am Ring substituiert oder an einem oder beiden Hydroxylgruppen veretherst sind. Beispiele für

solche Polymerisationsinhibitoren sind Hydrochinon, p-Methoxyphenol und p-tert.-Butylbrenzkatechin. Ebenfalls wirksam als Polymerisationsinhibitoren sind Chinonderivate und Nitrosoverbindungen.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können bis zu 50 Gewichts-%, vorzugsweise von 0,1 bis 10 Gewichtsprozent, jeweils bezogen auf das Gewicht der Zusammensetzung nicht mesogene Monomere und Oligomere enthalten. Beispiele für solche Monomere und Oligomere sind Ethandiold(meth)acrylat, Hexandiold(meth)acrylat, Diethylenglycoldi(meth)acrylat, Triethylen-glycoldi(meth)acrylat, Trimethylolpropantri(meth)acrylat und α,ω -Divinylsiloxane.

Ferner können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen bis zu 50% bezogen auf ihr Gewicht, insbesondere von 0,01 Gewichts% bis 30 Gewichts% an Füllstoffen enthalten.

Beispiele für Füllstoffe sind nicht verstärkende Füllstoffe, also Füllstoffe mit einer BET-Oberfläche von bis zu 50 m²/g, wie Quarz, Diatomeenerde, Calciumsilikat, Zirkoniumsilikat, Zeolithe, Metalloxidpulver, wie Aluminium-, Titan-, Eisen-, oder Zinkoxide bzw. deren Mischoxide, Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Gips, Siliciumnitrid, Siliciumcarbid, Bornitrid, Glas- und Kunststoffpulver; verstärkende Füllstoffe, also Füllstoffe mit einer BET-Oberfläche von mehr als 50 m²/g, wie pyrogen hergestellte Kiesel säure, gefällte Kiesel säure, Ruß, wie Furnace- und Acetylenruß und Silicium-Aluminium-Mischoxide großer BET-Oberfläche; faserförmige Füllstoffe, wie Asbest sowie Kunststofffasern. Die genannten Füllstoffe können hydrophobiert sein, beispielsweise durch die Behandlung mit Organosilanen bzw. -siloxanen oder durch Verätherung von Hydroxylgruppen zu Alkoxygruppen. Es kann eine Art von Füllstoff, es kann auch ein Gemisch von mindestens zwei Füllstoffen eingesetzt werden.

Des weiteren können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen weitere Stoffe enthalten, beispielsweise Pigmente, Weichmacher, Haftvermittler, weitere Polymere, Lösungsmittel, Emulgatoren, Rostschutzmittel, Stabilisatoren und andere, zumeist übliche Zusätze.

Vorzugsweise werden die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen dadurch vernetzt, daß sie bei Temperaturen von -20 °C bis +180 °C, insbesondere bei +20 °C bis +100 °C auf ein Substrat aufgetragen und nach üblichen Methoden orientiert werden, beispielsweise durch Schmelzauftrag mittels eines Rakels oder durch elektrische oder magnetische Felder und anschließend der Strahlung einer UV-Lampe ausgesetzt werden.

Als Ausgangsstoffe für die erfindungsgemäßen Verbindungen und Zusammensetzungen eignen sich besonders die neuen Verbindungen der Formel (XV)

30



35 worin

Ψ ein Cholesterylest oder ein Rest der Formel CH₂=CH-CH₂-,

Ω ein Carboxylrest der Formeln -COO- oder -OCO-

Σ ein Wasserstoffatom, eine C₁- bis C₆-Tri-(Kohlenwasserstoff)silylgruppe oder ein Rest der Formel

40 CH₂=CQ-CO- und

Q ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe sind.

Vorzugsweise bedeutet Q in Formel (XV) ein Wasserstoffatom. Vorzugsweise bedeutet der Rest Σ , falls er eine C₁- bis C₆-Tri-(Kohlenwasserstoff)silylgruppe ist, eine Trimethylsilylgruppe.

Die Synthese von fünf Verbindungen der Formel (XV) sind nachstehend vor Beispiel 1 unter A., B., C., D. und E beschrieben.

45 Die auf diese Weise erhältlichen erfindungsgemäßen dreidimensional vernetzten flüssigkristallinen Polyorganosiloxane lassen sich zur Herstellung von Membranen zum Trennen von Stoffgemischen (beispielsweise von Gasen wie Sauerstoff und Stickstoff) und zur gezielten Wirkstofffreigabe (beispielsweise von Arzneimitteln und Agrochemikalien), in der optischen Anzeige elektromagnetischer Felder (Optoelektronik), auf dem Gebiet der Informationsspeicherung, der elektrographischen Verfahren, der Lichtmodulation, als Bestandteil von Polarisationsfolien, optischen Filtern, Reflektoren, in Beschichtungen, als Lackpigmente und stationäre Phasen für die Gas- und Flüssigchromatographie.

50 Sie eignen sich insbesondere zur Beschichtung von Folien, Stoffen, Leder, Keramik, Holz, Metall oder Kunststoffen zu Dekorationszwecken.

In den nachfolgenden Beispielen sind, falls jeweils nicht anders angegeben,

- 55 a) alle Mengenangaben auf das Gewicht bezogen;
- b) alle Drücke 0,10 MPa (abs.);
- c) alle Temperaturen 20 °C .

Herstellung der neuen Ausgangsverbindungen gemäß Formel (XV):**5 A. 4-(Prop-2-en-1-oxy)benzoësäure(4-hydroxyphenyl)ester.**

Eine Lösung von 78,8 g 4-(Prop-2-en-1-oxy)benzoësäurechlorid (erhältlich gemäß DE-A 29 44 591) und 220,0 g Hydrochinon in 400 ml trockenem Tetrahydrofuran wurden 4 h lang unter Rückfluß gekocht. Nach dem Einengen wurde das Produkt aus Toluol und Ethanol (1:1 Volumenteile) umkristallisiert.

10 Schmelzpunkt : 146 °C.

B. 4-(Prop-2-en-1-oxy)benzoësäure(4-trimethylsiloxyphenyl)ester.

15 Zu einer Lösung von 66,0 g 4-(Prop-2-en-1-oxy)benzoësäure(4-hydroxyphenyl)ester (herstellbar gemäß A.) in 200 ml trockenem Toluol wurden bei 90 °C 30,0 g Hexamethyldisilazan (kauflich erhältlich bei der Wacker-Chemie GmbH, D-8000 München) tropfenweise zugegeben und die so erhaltene Mischung 2 h lang unter Rückfluß gekocht. Die flüchtigen Bestandteile der Mischung wurden abdestilliert und das Rohprodukt aus Toluol und Hexan umkristallisiert.

20 Schmelzpunkt : 87 °C.

C. 4-Trimethylsilyloxybenzoësäure-4-(prop-2-en-1-oxy)phenylester

25 Zu einer Lösung von 75 g 4-(Prop-2-en-1-oxy)phenol (erhältlich gemäß Chemical Abstracts 66, 46 168b bzw. der dort referierten Literaturstelle) in 400 ml Toluol wurden bei 100 °C unter Stickstoffatmosphäre innerhalb von 3,5 h 114 g 4-Trimethylsilyloxybenzoësäurechlorid (erhältlich gemäß Chemical Abstracts 95, 150 756b bzw. der dort referierten Literaturstelle) zugetropft und anschließend weitere 6 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wurde von eventuell ausgefallenen Produkten abfiltriert und das Filtrat vom Lösungsmittel befreit. Das Produkt verblieb als äußerst hydrolyseempfindliches Öl.

D. 4-Methacryloxybenzoësäure-4-(prop-2-en-1-oxy)phenylester

35 Eine Lösung von 16,9 g 4-Trimethylsilyloxybenzoësäure-4-(prop-2-en-1-oxy)phenylester (herstellbar gemäß C.) in 15 ml Toluol und 10 ml Ethanol wurde 1 Stunde unter Rückfluß gekocht und anschließend von flüchtigen Bestandteilen im Vakuum befreit. Die verbliebenen 13,3 g 4-Hydroxybenzoësäure-4-(prop-2-en-1-oxy)phenylester wurden zusammen mit 30 g Methacrylsäureanhydrid und 1,2 g p-Toluolsulfonsäure in 15 ml Toluol gelöst und 1 h auf 100 °C erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde das Produkt mit Hexan ausgefällt und aus Ethanol umkristallisiert. Die thermodynamischen Daten sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

E. 4-Methacryloxybenzoësäurecholesterinester

45 9,5 g 4-Hydroxybenzoësäurecholesterinester (erhältlich gemäß Chemical Abstracts 97: 150571d, ibid. 93: 120270e), 5,1 g Methacrylsäureanhydrid und 0,4 g p-Toluolsulfonsäure wurden in 10 ml Toluol gelöst und 30 min auf 100 °C erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde das Produkt mit Hexan ausgefällt und aus Ethanol umkristallisiert. Die thermodynamischen Daten sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

50 Tabelle 1:

Beispiel	D	E
Glaspunkt* [°C]	-26	63
Klärpunkt* [°C]	87	152

55 * bestimmt unter Zusatz von 500 ppm p-tert-Butylbrenzcatechin

Beispiel 1

5

Polyorganosiloxane mit acryl- oder methacrylsäurehaltigen mesogenen Seitengruppen

- 10 a) Eine Lösung aus 259 g 4-(Prop-2-en-1-oxy)benzoësäurecholesterinester (erhältlich gemäß DE-A 31 10 048), 162 g 4-(Prop-2-en-1-oxy)benzoësäure (4-trimethylsiloxyphenyl)ester (erhältlich gemäß C.) und 56.9 g Pentamethylcyclopentasiloxan in 400 ml Toluol wurde in Gegenwart von 24 mg Dicyclopentadienplatindichlorid 1 h und nach Zusatz einer Lösung von 1.2 g NaOH in 50 ml Ethanol weitere 7 h unter Rückfluß gekocht, um den Silylether zu spalten. Die Reaktionsmischung wurde auf 1/3 ihres Volumens eingeeengt, mit 7.5 g p-Toluolsulfonsäure und 154 g Methacrylsäureanhydrid versetzt und 1 h auf 100 °C erwärmt. Nach dem Abdestillieren der flüchtigen Bestandteile wurde zweimal aus Methylenechlorid / Ethanol umkristallisiert. Die physikalischen und thermodynamischen Daten sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.
- 15 b) Zu einer Lösung von 1.76 g Hexamethylcyclohexasiloxan und 3 mg Dicyclopentadienplatindichlorid in 40 ml Toluol wurde eine Lösung aus 8.0 g 4-(Prop-2-en-1-oxy)benzoësäurecholesterinester und (siehe Beispiel 1 a)) und 5.0 g 4-Trimethylsiloxybenzoësäure-4-(prop-2-en-1-oxy)phenylester (erhältlich gemäß C.) in 40 ml Toluol bei 80 °C zugetropft und anschließend 30 min unter Rückfluß gekocht. Nach Zusatz von 10 ml Ethanol und 0.2 g Kaliumhydroxyd wurde 20 min unter Rückfluß gekocht und so der Silylether gespalten. Anschließend wurde die Lösung auf 1/3 ihres Volumens eingeeengt, mit 2.0 g p-Toluolsulfonsäure und 9.2 g Acrylsäureanhydrid versetzt und nochmals 30 min unter Rückfluß gekocht. Zur Reinigung des Rohproduktes wurde zweimal aus Toluol / Ethanol umgefällt. Die physikalischen und thermodynamischen Daten sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.
- 20 c) Zu einer Lösung von 3.33 g Polymethyl-hydrogen-siloxan (Viskosität: 16 mm/s bei 25 °C) und 5 mg Dicyclopentadienplatindichlorid in 60 ml Toluol wurde eine Lösung aus 15.2 g 4-(Prop-2-en-1-oxy)benzoësäurecholesterinester (siehe Beispiel 1 a)) und 9.5 g 4-Trimethylsiloxybenzoësäure-4-(prop-2-en-1-oxy)phenylester (gemäß C. herstellbar) in 60 ml Toluol bei 80 °C zugetropft und anschließend 30 min unter Rückfluß gekocht. Nach Zusatz von 10 ml Ethanol und 0.2 g Kaliumhydroxyd wurde 20 min unter Rückfluß gekocht und so der Silylether gespalten. Anschließend wurde die Lösung auf 1/3 ihres Volumens eingeeengt, mit 2.0 g p-Toluolsulfonsäure und 8.5 g Methacrylsäureanhydrid versetzt und nochmals 30 min unter Rückfluß gekocht. Zur Reinigung des Rohproduktes wurde zweimal aus Toluol / Ethanol umgefällt. Die physikalischen und thermodynamischen Daten sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.
- 25 d) Eine Lösung aus 2.0 g 4-(Prop-2-en-1-oxy)benzoësäure-4-cyanophenylester (erhältlich gemäß Chemical Abstracts 97, 110 521f bzw. der dort referierten Literaturstelle), 5.72 g 4-Trimethylsiloxybenzoësäure-4-(prop-2-en-1-oxy)phenylester (erhältlich gemäß C.), 1.43 g Hexamethylcyclohexasiloxan und 2 mg Dicyclopentadienplatindichlorid in 20 ml Toluol wurde 30 min unter Rückfluß gekocht. Nach Zusatz von 10 ml Ethanol und 0.2 g Kaliumhydroxyd wurde 20 min unter Rückfluß gekocht und so der Silylether gespalten. Anschließend wurde die Lösung auf 1/3 ihres Volumens eingeeengt, mit 2.0 g p-Toluolsulfonsäure und 15.4 g Methacrylsäureanhydrid versetzt und nochmals 30 min unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wurde zweimal aus Toluol / Ethanol umgefällt. Die physikalischen und thermodynamischen Daten sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.
- 30 e) Eine Lösung von 3.28 g 4-(Prop-2-en-1-oxy)benzoësäurecholesterinester (siehe Beispiel 1 a)), 4.62 g 4-(Prop-2-en-1-oxy)benzoësäure-(4,4'-biphenyl)ester (erhältlich gemäß DE-A 31 10 048), 2.28 g 6-Trimethylsiloxyhexen (erhältlich durch Umsetzung von 1-Hexenol-6 mit Hexamethyldisilazan), 3 mg Dicyclopentadienplatindichlorid und 2.20 g Polymethyl-hydrogen-siloxan (mittlerer Polymerisationsgrad 8) in 10 ml Toluol wurde 30 Minuten unter Rückfluß gekocht. Zur Spaltung des Silylethers wurden 10 ml Ethanol und ein Tropfen conc. HCl zugesetzt, die Mischung 1 Stunde refluxiert und schließlich auf 1/3 ihres Volumens eingeeengt. Anschließend wurde mit 0.15 g p-Toluolsulfonsäure und 6.20 g Methacrylsäureanhydrid versetzt und nochmals 30 min unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wurde zweimal aus Toluol / Ethanol umgefällt. Die physikalischen und thermodynamischen Daten sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

EP 0 358 208 A2

Tabelle 2:

Beispiel	1a	1b	1c	1d	1e
vernetzbare Seitengruppen [Mol-%]	50	50	50	70	40
Reflexionsmaximum [nm]	510	630	676	-	420
Trübung + [%]	0	0	0	0	0
Glaspunkt* [°C]	48	60	53	25	4
Klärpunkt* [°C]	190	199	195	94	90

+ bestimmt durch Messung der Transmission bei 800 nm

* bestimmt unter Zusatz von 500 ppm p-tert-Butylbrenzkatechin

15

Beispiel 2

20

Herstellung von Formulierungen, die zur Vernetzung geeignet sind.

- a) 4.0 g des methacrylierten Polymers nach Beispiel 1a, 1,0 g 4-Methacryloxybenzoësäurecholesterinester (erhältlich gemäß E.), 1.0 g 4-Methacryloxybenzoësäure-4-(prop-2-en-1-oxy)phenylester (erhältlich gemäß D.) und 200 ppm p-tert-Butylbrenzkatechin werden in Methylenechlorid gelöst und eingeengt. Die physikalischen und thermodynamischen Daten sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.
- b) 2.0 g des methacrylierten Polymers nach Beispiel 1c, 0.2 g 4-Methacryloxybenzoësäurecholesterinester (erhältlich gemäß E.), 0.6 g 4-Methacryloxybenzoësäure-4-(prop-2-en-1-oxy)phenylester (erhältlich gemäß D.) und 200 ppm p-tert-Butylbrenzkatechin wurden in Methylenechlorid gelöst und eingeengt. Die physikalischen und thermodynamischen Daten sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.
- c) 2.0 g des methacrylierten Polymers nach Beispiel 1d, 0.8 g 4-Methacryloxybenzoësäure-4-(prop-2-en-1-oxy)phenylester (erhältlich gemäß D.) und 200 ppm p-tert-Butylbrenzkatechin wurden in Methylenechlorid gelöst und eingeengt. Die physikalischen und thermodynamischen Daten sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

35

Tabelle 3:

Beispiel	2a	2b	2c
Reflexionsmaximum [nm]	592	536	-
Glaspunkt* [°C]	7	14	14
Klärpunkt* [°C]	152	162	74

* bestimmt unter Zusatz von 500 ppm p-tert-Butylbrenzkatechin
(erhältlich bei Janssen Chimica, D-4054 Nettetal 2)

45

Beispiel 3

50

Eine Mischung gemäß Beispiel 2 oder das Polyorganosiloxan gemäß Beispiel 1e) wurde mit 3 Gew.-% 2-Methyl-1-(4-(methylthio)phenyl)-2-morpholinpropanon-1 (Irgacure 907, Ciba-Geigy Marlenberg GmbH, D-6140 Bensheim 1), 0.5 Gew.-% Isopropenylthioxanthon (Quantacure ITX, Deutsche Shell Chemie GmbH, D-6236 Eschborn/Ts.), 500 ppm p-tert-Butylbrenzkatechin und 5 Gew.-% Hexandioldimethacrylat versetzt, anschließend mit einem Rakel bei 80 °C ein 20 µ dicker Film auf eine Glasplatte ausgestrichen und 3 s einer UV-Strahlung ausgesetzt, die durch eine 80 W/cm Quecksilbermitteldrucklampe erzeugt wurde. Es entstand jeweils ein selbst im heißen Zustand klebfreier glatter Film, der eine Reflexionsfarbe der

EP 0 358 208 A2

cholesterischen Phase und eine Trübung nach Tabelle 4 aufwies.

Tabelle 4:

Zusammensetzung gemäß	2a	2b	2c	2e
Beispiel vernetzbare Seitengruppen [Mol-%]	50	50	70	40
Reflexionsmaximum [nm]	573	519	—	410
Halbwertsbreite* [nm]	110	115	—	60
Trübung + [%]	0	0	0	0

+ bestimmt durch Messung der Transmission bei 800 nm

* bestimmt durch Messung des rechts circular polarisierten Lichtanteils in Transmission

Vergleichsbeispiele

Einstufige Synthese von methacrylierten flüssigkristallinen Polyorganosiloxanen

- a) 2.25 g 4-(Prop-2-en-1-oxy)benzoësäurecholesterinester (siehe Beispiel 1a)), 1.13 g 4-(Prop-2-en-1-oxy)-benzoësäure-(4-methoxyphenyl)ester (erhältlich gemäß DE-A 31 19 459), 0.34 g 4-Methacryloxybenzoësäure-4-(prop-2-en-1-oxy)phenylester (erhältlich gemäß D.) und 0.60 g Tetramethylcyclotetrasiloxan wurden in 20 ml Toluol gelöst, mit 20 mg Dicyclopentadienplatinchlorid versetzt und 10 min unter Rückfluß gekocht. Nach dem Einengen wurde das Produkt wie in Beispiel 4 beschrieben mit Fotoinitiatoren, Reaktivverdünnern und Inhibitoren versetzt und mittels UV-Licht vernetzt. Die Lage sowie die Halbwertsbreite des Reflexionsmaximums und die Trübung der Probe sind in Tabelle 3 aufgeführt. Die Probe ergab beim Rakein einen glatten klaren Film.
- b) Es wurden 2.25 g 4-(Prop-2-en-1-oxy)benzoësäurecholesterinester, 0.85 g 4-(Prop-2-en-1-oxy)-benzoësäure-(4-methoxyphenyl)ester, 0.68 g 4-Methacryloxybenzoësäure-4-(prop-2-en-1-oxy)phenylester und 0.60 g Tetramethylcyclotetrasiloxan nach Vergleichsbeispiel 1a umgesetzt, vernetzt und charakterisiert. Die Probe ergab beim Rakein einen glatten klaren Film.
- c) Es wurden 2.25 g 4-(Prop-2-en-1-oxy)benzoësäurecholesterinester, 0.57 g 4-(Prop-2-en-1-oxy)-benzoësäure-(4-methoxyphenyl)ester, 1.01 g 4-Methacryloxybenzoësäure-4-(prop-2-en-1-oxy)phenylester und 0.60 g Tetramethylcyclotetrasiloxan nach Vergleichsbeispiel 1a umgesetzt, vernetzt und charakterisiert.
- d) Die Probe ergab beim Rakein einen etwas rauhen, leicht trüben Film.
- e) Es wurden 2.25 g 4-(Prop-2-en-1-oxy)benzoësäurecholesterinester, 0.28 g 4-(Prop-2-en-1-oxy)benzoësäure-(4-methoxyphenyl)ester, 1.35 g 4-Methacryloxybenzoësäure-4-(prop-2-en-1-oxy)phenylester und 0.60 g Tetramethylcyclotetrasiloxan nach Vergleichsbeispiel 1a umgesetzt, vernetzt und charakterisiert. Die Probe ergab beim Rakein einen rauen trüben Film.
- f) Es wurden 2.25 g 4-(Prop-2-en-1-oxy)benzoësäurecholesterinester, 1.69 g 4-Methacryloxybenzoësäure-4-(prop-2-en-1-oxy)phenylester und 0.60 g Tetramethylcyclotetrasiloxan nach Vergleichsbeispiel 1a umgesetzt, vernetzt und charakterisiert. Die Probe ergab beim Rakein einen sehr rauen trüben Film.

Tabelle 5:

Vergleichsbeispiel	a	b	c	d	e
vernetzbare Seitengruppen [Mol-%]	10	20	30	40	50
Reflexionsmaximum [nm]	590	570	550	530	500
Halbwertsbreite* [nm]	120	130	205	240	>250
Trübung + [%]	0	0	7	10	14

+ bestimmt bei 800 nm

* bestimmt durch Messung des rechts circular polarisierten Lichtanteils in Transmission

15

Ansprüche

- 1.. Verfahren zur Herstellung von Methacryloxy- und/oder Acryloxygruppen aufweisenden flüssigkristallinen Polyorganosiloxanen durch Umsetzung von Organosiloxanen und/oder zu Organosiloxanen kondensierbaren Organosilanen mit jeweils direkt an Siliciumatome gebundenen Wasserstoffatomen mit mesogenen Gruppen aufweisenden Alkenen und/oder Alkinen, dadurch gekennzeichnet, daß man die genannten Organosiloxane zur Einführung der Methacryloxy- und/oder Acryloxygruppen in einem ersten Schritt mit Alken und/oder Alkin mit mindestens einer durch eine an sich bekannte Schutzgruppe geschützten nicht enolischen Hydroxylgruppe umgesetzt und in einem zweiten Schritt die genannte(n) Schutzgruppe(n) entfernt und die nunmehr freie(n) Hydroxylgruppe(n) auf an sich bekannte Weise mit (Meth)acryl-säure, deren Estern, Anhydriden und/oder Halogeniden verestert und gegebenenfalls die zu Organosiloxanen kondensierbaren Organosilane kondensiert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei als Organosiloxane mit direkt an Siliciumatome gebundenen Wasserstoffatomen solche eingesetzt werden, welche aus Einheiten der Formel (I) aufgebaut sind :
- 30 $[R_pH_qSiO_{(4-p-q)/2}]$ (I), und/oder als zu Organosiloxanen kondensierbare Organosilane mit direkt an Siliciumatome gebundenen Wasserstoffatomen solche der Formel (VI)
- $R_sH_tSiY_{(4-r-s)}$ (VI) oder deren Mischungen eingesetzt werden, wobei in den obigen Formeln (I) und (VI)
- 35 R gleiche oder verschiedene, gegebenenfalls substituierte C₁-bis C₁₈-Kohlenwasserstoffreste, p eine ganze Zahl im Wert von 0 bis 3 und einem durchschnittlichen Wert von 1,8 bis 2,2, q eine ganze Zahl im Wert von 0 bis 3 mit einem durchschnittlichen Wert, der so bemessen ist, daß mindestens drei direkt an Siliciumatome gebundene Wasserstoffatome pro Molekül zugegen sind, und die Summe von p und q maximal 3 beträgt,
- 40 Y eine kondensierbare Gruppe, vorzugsweise eine C₁-bis C₄-Alkoxygruppe oder ein Halogenatom, r eine ganze Zahl im Wert von 0 bis 3, s eine ganze Zahl im Wert von 0 bis 3, mit einem durchschnittlichen Wert von mindestens 0,1 und die Summe von r und s maximal 3 beträgt, bedeutet
- 45 3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, wobei als mesogene Gruppen aufweisende Alkene bzw. Alkine der Formel (VII) eingesetzt werden
- $C_nH_m-(X^1_a-A^1_b-A^2_c)_d-Z_e-(X^2_f-A^3_g-A^4_h)_l-A^5_k$ (VII), worin
- n eine ganze Zahl im Wert von 1 bis 20,
- 50 m den Wert von 2n besitzt, oder, falls n mindestens 2 bedeutet, auch den Wert von (2n-2) bedeuten kann, X¹ und X² gleiche oder verschiedene zweiwertige Reste aus der Gruppe -O-, -COO-, -CONH-, -CO-, -S-, -C≡C-, -CH=CH-, -CH=N-, -N=N- und -N=N(O)-,
- A¹, A², A³ und A⁴ gleiche oder verschiedene zweiwertige Reste, nämlich 1,4-Phenylen-, 1,4-Cyclohexylenreste, substituierte Arylene mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, substituierte Cycloalkylene mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen und Heteroarylen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen,
- 55 Z gleiche oder verschiedene zwei- bis vierwertige Benzol-, Cyclohexan- oder Cyclopantanreste, A⁵ gleiche oder verschiedene, gesättigte oder olefinisch ungesättigte Alkyl-, Alkoxy- oder Cycloalkylreste mit jeweils 1 bis 16 Kohlenstoffatomen, Cholestanreste, Cholesterylereste, Halogenatome, Wasserstoffatome,

EP 0 358 208 A2

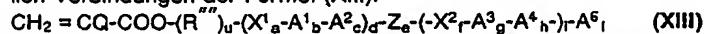
Hydroxyl-, Nitril- und Trialkylsiloxygruppen, deren Alkyreste jeweils 1 bis 8 Kohlenstoffatome besitzen, a, b, c, d, f, g, h, i und k jeweils gleiche oder verschiedene ganze Zahlen im Wert von 0 bis 3, wobei die Summe a+b+c+d+e+f+g+h+i+k mindestens 2 und die Summe von d und i maximal 4 beträgt und e eine Zahl im Wert von 0 oder 1,

5 bedeuten.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1,2 oder 3, wobei als Alken und/oder Alkin mit mindestens einer durch eine an sich bekannte Schutzgruppe geschützte nicht enolische Hydroxylgruppe eingesetzt wird ein Alken mit bis zu 30 Kohlenstoffatomen und einer durch eine Schutzgruppe blockierten nicht enolischen Hydroxylgruppe, wobei das Alken neben Kohlenstoffatomen und Wasserstoffatomen noch weitere Atome 10 besitzen kann, vorzugsweise Sauerstoffatome, und diese Sauerstoffatome auch die Kohlenstoffkette des Alkens in Art einer Ether- und/oder Esterbindung unterbrechen können.

5. Methacryloxy- und/oder Acryloxygruppen aufweisende flüssigkristalline Polyorganosiloxane, herstellbar gemäß dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1, 2, 3 oder 4.

6. Zusammensetzungen enthaltend Polyorganosiloxane gemäß Anspruch 5 und gegebenenfalls zusätzlich Verbindungen der Formel (XIII):



A⁶ eine der Bedeutungen von A⁵ besitzt oder ein Rest der Formel CH₂ = CQ-COO-(R'')_u- ist,

Q ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe bedeutet,

R'' gleiche oder verschiedene zweibindige Reste aus der Gruppe -CH₂-, -O-CH₂-, -O-CH₂-CH₂-, -O-CH₂-

20 CH₂-CH₂-sind,

u eine ganze Zahl im Wert von 0 bis 20,

i 0 oder 1 ist und

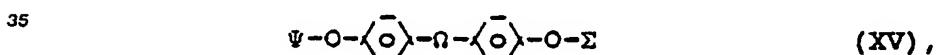
X¹, X², A¹, A², A³, A⁴, A⁵, a, b, c, d, e, f, g, h, i und k die in Anspruch 3 angegebene Bedeutung haben.

7. Verfahren zur Vernetzung von Polyorganosiloxanen gemäß Anspruch 5 oder von Zusammensetzungen gemäß Anspruch 6 in Anwesenheit von Photoinitiatoren und/oder Photosensibilisatoren durch UV-Licht.

8. Dreidimensional vernetzte flüssigkristalline Polyorganosiloxane, herstellbar gemäß dem Verfahren nach Anspruch 7.

9. Verwendung der Polyorganosiloxane gemäß Anspruch 8 zur Herstellung von Membranen zum Trennen von Stoffgemischen, zur gezielten Wirkstofffreigabe, zur optischen Anzeige elektromagnetischer Felder, auf dem Gebiet der Informationsspeicherung, der elektrographischen Verfahren, der Lichtmodulation, als Bestandteil von Polarisationsfolien, optischen Filtern, Reflektoren, in Beschichtungen, als Lackpigmente und stationäre Phasen für die Gas- und Flüssigchromatographie.

10. Verbindungen der Formel (XV)



worin

40 Ψ ein Cholesterylrest oder ein Rest der Formel CH₂ = CH-CH₂-,

Ω ein Carboxylrest der Formeln -COO- oder -OCO-

Σ ein Wasserstoffatom, eine C₁- bis C₆-Tri-(Kohlenwasserstoff)silylgruppe oder ein Rest der Formel CH₂ = CQ-CO- und

45 Q ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe sind.

50

55